

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-306367

(43)Date of publication of application : 22.11.1996

(51)Int.Cl.

H01M 6/18
H01M 4/02
H01M 4/06
H01M 6/16
H01M 10/40

(21)Application number : 07-129055

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1995

(72)Inventor : OKADA MIKIO
YASUDA HIDEO

(54) NONAQUEOUS POLYMER BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a nonaqueous polymer battery with high energy density and high safety.

CONSTITUTION: A nonaqueous polymer battery is provided with a lithium ion conductive polymer and has a cathode active material having a formula $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) and a carbon type anode active material having a formula Li_yC_6 ($0 \leq y \leq 1$). The ratio of C atom contained in the anode active material to Co atom contained in the cathode active material is not higher than 7.5 mole ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 25.02.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3525553

[Date of registration] 27.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-005107

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 27.03.2003

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-306367

(43) 公開日 平成8年(1996)11月22日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
H 0 1 M	6/18		H 0 1 M	6/18	E
	4/02			4/02	C
					D
	4/06			4/06	N
					W

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-129055

(22) 出願日 平成7年(1995)4月28日

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 岡田 幹雄

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

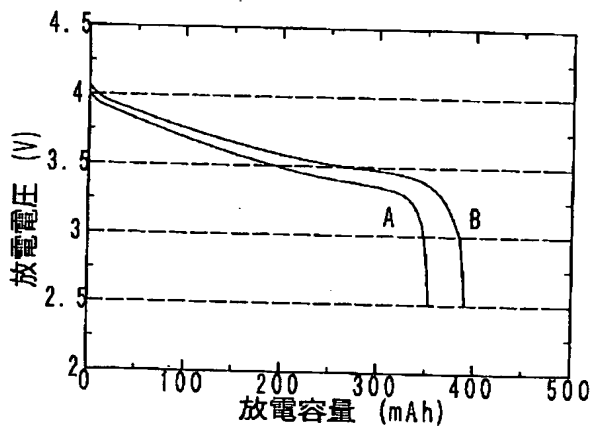
(72) 発明者 安田 秀雄

京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 非水系ポリマー電池

(57) 【要約】

【目的】 エネルギー密度が高く安全性の高い非水系ポリマー電池を提供する。

【構成】 リチウムイオン伝導性ポリマーを備え、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) によって表わされる正極活物質および Li_yC_6 ($0 \leq y \leq 1$) によって表される炭素系負極活物質を用い、負極活物質中に含まれるC原子が正極活物質中に含まれるCo原子に対してモル比で7.5以下である非水系ポリマー電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオン伝導性ポリマーを備え、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)によって表わされる正極活物質および Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)によって表される炭素系負極活物質を用い、負極活物質中に含まれるC原子が正極活物質中に含まれるCo原子に対してモル比で7.5以下である非水系ポリマー電池。

【請求項2】 リチウムイオン伝導性ポリマーを備え、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)によって表わされる正極活物質および Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)によって表される炭素系負極活物質を用い、負極活物質中に含まれるC原子が正極活物質中に含まれるNi原子に対してモル比で1.0未満である非水系ポリマー電池。

【請求項3】 リチウムイオン伝導性ポリマーを備え、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}(\text{Co})\text{O}_2$ ($\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ のNi原子の20%以下をCo原子に置き換えたもの、 $0 \leq x \leq 1$)によって表される正極活物質および Li_xC_6 ($0 \leq x \leq 1$)によって表される炭素系負極活物質を用い、正極活物質中に含まれるCoおよびNi原子のモル数の和に対する負極活物質中に含まれるC原子のモル数の比が1.0未満である非水系ポリマー電池。

【請求項4】 液体の電解質が存在せず、リチウムイオン伝導性ポリマーを備えることを特徴とする請求項1あるいは請求項2あるいは請求項3記載の非水系ポリマー電池。

【請求項5】 多孔性のリチウムイオン伝導性ポリマー電解質を備えたことを特徴とする請求項1あるいは請求項2あるいは請求項3記載の非水系ポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウムイオン伝導性ポリマーを用いた非水系リチウム電池およびその製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発展によって新しい高性能電池の出現が期待されている。現在、電子機器の電源としては、一次電池として二酸化マンガ・亜鉛電池が、また二次電池としてはニッケル・カドミウム電池、ニッケル・亜鉛電池、ニッケル・水素化物電池のニッケル系電池および鉛電池が使用されている。これらの電池の電解液には、水酸化カリウム等のアルカリ水溶液や硫酸等の水溶液が使用されている。水の理論分解電圧は1.23Vであり、その値以上の電池系にすると、水の分解がおこりやすくなり、電気エネルギーとして安定に蓄えることは困難となるために、たかだか起電力が2V程度のものが実用化されているにすぎない。したがって、3V以上の高電圧系電池の電解液としては、非水系の電解液を使用することになる。その代表的な電池として、負極にリチウムを使用するいわゆるリチウム電池がある。一次電池としては、二酸化マンガ・リチウム電

池、フッ化カーボン・リチウム電池があり、二次電池としては二酸化マンガ・リチウム電池、酸化バナジウム・リチウム電池等がある。負極に金属リチウムを使用する二次電池は、金属リチウムのデンドライト析出によって短絡が発生しやすくなり、寿命が短いという欠点があり、また、金属リチウムの反応性が高いために、安全性を確保することが困難である。そのために、金属リチウムのかわりにグラファイトやカーボン等の炭素系負極を使用し、正極にコバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムを使用する、いわゆるリチウムイオン電池が考案され、高エネルギー密度電池として用いられてきているが、最近用途の拡大にともない、さらに安全性の高い高性能な電池が求められてきている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の非水系電解液を用いた電池では、短絡時等における発熱によって電解液が気化し、急激な電池の内圧上昇がおこる。 Li_xC_6 で表される炭素系負極は、その利用率が大きくなりインターカレーションが進むと、短絡時等における電池内の温度および圧力の上昇によって、負極中のリチウムと炭素とが反応してリチウムカーボンが生成して発熱し、結果としてさらに電池の内圧が急激に上昇するため、安全性に問題があった。従って、現在その炭素系負極の利用率は、安全性を考慮して60%未満 (Li_xC_6 、 $0 \leq x < 0.6$)に制限されており、エネルギー密度の高い実用的な電池が得られないという問題点があった。

【0004】 本発明は、上記問題点を鑑みなされたものであり、リチウムイオン伝導性ポリマーを備え、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ または $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}(\text{Co})\text{O}_2$ によって表わされる正極活物質および Li_xC_6 によって表される炭素系負極活物質を用い、負極活物質の正極活物質に対するモル比が小さい場合においても、安全性が高く、しかもエネルギー密度が高い非水系電池を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、ポリマー電解質を用いることによって、安全に使用できる炭素系負極活物質の利用率を向上させるという全く新しい原理に基づいて、安全性に優れ、しかも著しくエネルギー密度の高い電池を得るものである。

【0006】

【作用】 従来の非水系電解液を用いた電池では、短絡時等における発熱によって電解液が気化し、急激な電池の内圧上昇がおこる。 Li_xC_6 で表される炭素系負極は、その利用率が大きくなりインターカレーションが進むと、短絡時等における電池内の温度および圧力の上昇によって、負極中のリチウムと炭素とが反応してリチウムカーボンが生成して発熱し、結果としてさらに電池の内圧が急激に上昇するため、安全性に問題があった。従って、現在その炭素系負極の利用率は、安全性を考慮して

60%未満(Li_xC_6 、 $0 \leq x < 0.6$)に制限されており、エネルギー密度の高い実用的な電池が得られないという問題点があった。

【0007】本発明による電池は、リチウムイオン伝導性ポリマー電解質を用いることによって、正極活物質に対する負極活物質の充填量の比を小さくしたものであるということができる。本発明による電池においては、リチウムイオン伝導性ポリマー電解質を用いているため、ポリマーを用いずに非水系電解液を用いた従来の電池で問題となっていた、短絡時等の電解液の気化による電池の内圧上昇を抑制することができる。そのために、炭素系負極の利用率为60%以上にした場合においても、負極中のリチウムと炭素との反応によるリチウムカーボンの生成および、それに伴う発熱および急激な電池の内圧上昇を抑制することができ、安全に使用できる炭素系負極の利用率が大幅に向上する。従って、負極利用率为60%以上とし、正極活物質に対する負極活物質の充填量の比を小さくすることによって、高エネルギー密度であり、しかも安全性の高い電池を得ることができる。

【0008】この発明によるリチウムイオン伝導性ポリマーには、非水系電解液をポリマーに含浸することによって得られる固体電解質、非水系電解液とポリマーとを混合した後に固化する固体電解質および非水系電解液を用いないポリマー電解質のいずれを用いてもよい。この発明による電池は、上記イオン伝導性ポリマーと固化していない電解液とを併用した電池、および、固化していない電解液を使用しない全固体電池のいずれであってもよい。全固体電池では、ポリマー電解質を正極および負極活物質塗布層の空孔中に充填することによって、非水系電解液を用いずに活物質との良好な接触を保つことができる。全固体電池は、電解液の気化による圧力上昇が抑えられるため、電解液を併用した電池よりも安全性に優れる。また、電解液を併用した電池では、電解質のイオン伝導率が優れるために、全固体電池よりも高率での放電が可能となる。電解液を併用した場合においても、ポリマーを使用することによって、ポリマーを使用せず非水系電解液を使用した従来の電池よりも少量の電解液で電極との良好な接触が得られるため、電池の安全性は向上する。この場合、孔中に電解液を含む多孔性ポリマーを使用することによって、安全性に優れ、高率での放電が可能な電池を得ることができる。

【0009】この発明による非水系電池においては、リチウムイオン伝導性ポリマーをセパレータとして用いることによって、リチウムイオン伝導性のないセパレータを別に用いる必要はないが、リチウムイオン伝導性を持たないセパレータをリチウムイオン伝導性ポリマーと併せて使用してもよい。

【0010】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を用いて説明する。

(実施例1) 下記の手順にしたがって、実施例1の非水系ポリマー電池を製作した。

【0011】コバルト酸リチウム70wt%、アセチレンブラック6 wt%、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)9 wt%、*n*-メチルピロリドン(NMP)15wt%を混合したものを幅20mm、長さ480mm、厚さ20 μm のアルミニウム箔上に塗布し、150°Cで乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作をアルミニウム箔の両面におこなった後にプレスをして正極とした。

10 【0012】グラファイト81wt%、PVDF9 wt%、NMP10wt%を混合したものを厚さ14 μm の銅箔上に塗布し、150°Cで乾燥してNMPを蒸発させた。以上の操作を銅箔の両面に対しておこなった後に、プレスをおこない負極とした。

20 【0013】エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)を体積比率1:1で混合し、1mol/lの LiPF_6 を加えて電解液とした。この電解液と分子量約100,000のポリアクリロニトリル(PAN)とを重量比率7:1で混合したものを上記正極および負極の両面の全面に塗布し、100°Cで30分間加熱した後、-20°Cで15時間冷却したところゲル状となり、そのゲルの厚さは15 μm であった。このゲル状のポリマー電解質が正極および負極活物質塗布層の空孔中にも充填されるように、上記の、電解液とPANとの混合物の活物質上への塗布は真空減圧下でおこなった。

30 【0014】上記正極および負極を重ねて巻き、高さ47.0mm、幅22.2mm、厚さ6.4mmのステンレスケース中に挿入して、角型電池を組み立て、公称容量400mAhの本発明による全固体電池(A)を製作した。上記ステンレスケースには溝を掘り(いわゆる非復帰式の安全弁)、電池の内圧が上昇するとその溝の部分に亀裂が生じて電池内部のガスが放出されるようにし、電池ケースが破裂しないようにした。この電池内の負極活物質中に含まれるC原子の正極活物質中に含まれるCo原子に対するモル比は、7.5とした。

40 【0015】また、孔の開いていないポリマー電解質の代わりに、孔中に電解液を含んだ多孔度40%のリチウムイオン伝導性ポリマー膜を使用したこと以外は電池(A)と同様にして、本発明による電池(B)を製作した。また、リチウムイオン伝導性ポリマーの代わりに、厚さ26 μm 、多孔度40%のポリエチレン膜のセパレータ、およびECとDECを体積比率1:1で混合し、1mol/lの LiPF_6 を加えた電解液2.5gを使用したこと以外は同様にして、従来から公知である電池(C)を製作した。

50 【0016】本発明による電池(A)および(B)および従来から公知である電池(C)を、正極が $\text{Li}_{0.25}\text{CoO}_2$ 、負極が $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$ に達するまで充電した後、3mm径の釘を電池に刺して貫通させた場合の安全性試験をおこなった。表1はその結果を示したものである。この表の

結果から、本発明による電池(A)および(B)は、従来の電池(C)と比べて安全性に優れていることがわかる。また、本発明による全固体電池(A)は、本発明による、リチウムイオン伝導性ポリマーと固化していない非水系電解液とを併用した電池(B)よりもさらに安全性に優れることがわかる。

【0017】

【表1】

	釘刺し試験結果
電池(A)	弁作動、発煙なし
電池(B)	弁破裂、発煙なし
電池(C)	弁破裂、発煙あり

本発明による電池(A)および(B)を用いて、25℃において、0.3CAの電流で1時間、続けて4.35V*

$$(n_c / n_{c_0}) / (R_c / R_{c_0}) = (6 / 1) / (60\% / 75\%) = 7.5$$

ここで n_c は $Li_{1-x}CoO_2$ 中に含まれる C の原子数、 n_{c_0} 20※【表2】

は $Li_{1-x}CoO_2$ 中に含まれる Co の原子数、 R_c は安全性に問題のあった従来の電池(C)における $Li_{1-x}CoO_2$ の利用率、 R_{c_0} は良好なサイクル特性が得られる $Li_{1-x}CoO_2$ の利用率の上限である。本発明においては、上記モル比が 7.5以下においても安全性が高く、エネルギー密度の高い電池を得ることができる。(実施例2) 下記の手順にしたがって、実施例2の非水系ポリマー電池を製作した。

【0019】正極活物質に $Li_{1-x}NiO_2$ を用いたこと以外は実施例1における電池(A)、(B)および(C)と同様にして本発明による全固体電池(D)、本発明による多孔性ポリマー電池(E)および従来の電池(F)を製作した。これらの電池内の負極活物質中に含まれる C 原子の正極活物質中に含まれる Ni 原子に対するモル比は、9.5とした。

【0020】本発明による電池(D)および(E)および従来から公知である電池(F)を、正極が $Li_{1-x}NiO_2$ 、負極が $Li_{1-x}C_6$ に達するまで充電した後、3mm径の釘を電池に刺して貫通させた場合の安全性試験をおこなった。表2はその結果を示したものである。この表の結果から、本発明による電池(D)および(E)は、従来の電池(F)と比べて安全性に優れていることがわかる。また、本発明による全固体電池(D)は、本発明による、リチウムイオン伝導性ポリマーと固化していない非水系電解液とを併用した電池(E)よりもさらに安全性に優れることがわかる。

【0021】

※

$$(n_c / n_{c_0}) / (R_c / R_{c_0}) = (6 / 1) / (60\% / 100\%) = 10$$

ここで n_c は $Li_{1-x}C_6$ 中に含まれる C の原子数、 n_{c_0} は $Li_{1-x}NiO_2$ 中に含まれる Ni の原子数、 R_c は安全性に

*の定電圧で2時間充電した後、1CAの電流で2.5Vまで放電した。図1は、この実験の結果を示したものであり、縦軸に放電電圧(V)、横軸に放電容量(mAh)を示したものである。この図によって、本発明による電池(B)は本発明による電池(A)と比べて、優れた放電特性を示すことが理解される。

【0018】 $Li_{1-x}CoO_2$ をリチウムイオン二次電池の正極活物質に使用する場合、良好なサイクル特性を得るために4.35Vで充電を終了させると、充電終了時の正極活物質の組成は $Li_{0.25}CoO_2$ となり、その場合の正極活物質の利用率は75%となる。従って、従来の非水系電解液を用いた電池においては、 $Li_{1-x}C_6$ ($0 \leq x \leq 1$) によって表される炭素系負極活物質の利用率を、それが安全に使用できる範囲である60%未満にするために、負極活物質中に含まれる C 原子を正極活物質中に含まれる Co 原子に対してモル比で 7.5よりも多くする必要があった。その C 原子の Co 原子に対するモル比(7.5)は次式によって計算される。

	釘刺し試験結果
電池(D)	弁作動、発煙なし
電池(E)	弁破裂、発煙なし
電池(F)	弁破裂、発煙あり

本発明による電池(D)および(E)を用いて、25℃において、0.3CAの電流で1時間、続けて4.35Vの定電圧で2時間充電した後、1CAの電流で2.5Vまで放電した。図2は、この実験の結果を示したものであり、縦軸に放電電圧(V)、横軸に放電容量(mAh)を示したものである。この図によって、本発明による電池(E)は本発明による電池(D)と比べて、優れた放電特性を示すことが理解される。

【0022】 $Li_{1-x}NiO_2$ をリチウムイオン二次電池の正極活物質に使用する場合、良好なサイクル特性を維持させた場合の $Li_{1-x}NiO_2$ の使用可能な率の極限值は100%である。従って、従来の非水系電解液を用いた電池においては、 $Li_{1-x}C_6$ ($0 \leq x \leq 1$) によって表される炭素系負極活物質の利用率を、それが安全に使用できる範囲である60%未満にするために、負極活物質中に含まれる C 原子を正極活物質中に含まれる Ni 原子に対してモル比で 10以上に必要があった。その C 原子の Ni 原子に対するモル比(10)は次式によって計算される。

50

問題のあった従来の電池(F)における $Li_{1-x}C_6$ の利用率、 R_c は良好なサイクル特性が得られる $Li_{1-x}NiO_2$

の利用率の極限值である。本発明においては、上記モル比が10未満においても安全性が高く、エネルギー密度の高い電池を得ることができる。

【0023】実施例2においては、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ を95%の利用率で使用し、負極活物質中に含まれるC原子の正極活物質中に含まれるNi原子に対するモル比を9.5としているが、良好なサイクル特性を維持させた場合の $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ の使用可能な率の極限値は100%であり、原理的には、負極活物質中に含まれるC原子の正極活物質中に含まれるNi原子に対するモル比が9.5以上で10未満であり、炭素系負極活物質の利用率が60%である場合には、実施例2と同じ結果が得られることになる。(実施例3)下記の手順にしたがって、実施例3の非水系ポリマー電池を製作した。

【0024】正極活物質に $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$)を用いたこと以外は実施例1における電池(A)、(B)および(C)と同様にして本発明による全固体電池(G)、本発明による多孔性ポリマー電池(H)および従来の電池(I)を製作した。これらの電池内の、正極活物質中に含まれるCoおよびNi原子のモル数の和に対する負極活物質中に含まれるC原子のモル数の比は9.5とした。

【0025】本発明による電池(G)および(H)および従来から公知である電池(I)を、正極が $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_y\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、負極が Li_yC_6 に達するまで充電した後、3mm径の釘を電池に刺して貫通させた場合の安全性試験をおこなった。表3はその結果を示したものである。この表の結果から、本発明による電池(G)および(H)は、従来の電池(I)と比べて安全性に優れていることがわかる。また、本発明による全固体電池(G)は、本発明による、リチウムイオン伝導性ポリマーと固*

$$(n_c / n_c) / (R_c / R_c) = (6 / 1) / (60\% / 100\%) = 10$$

ここで n_c は Li_yC_6 中に含まれるCの原子数、 n_c は $\text{Li}_{1-x}\text{Ni(Co)O}_2$ 中に含まれるNiおよびCoの原子数の和、安全性に問題のあった従来の電池(I)における Li_yC_6 の利用率、 R_c は良好なサイクル特性が得られる $\text{Li}_{1-x}\text{Ni(Co)O}_2$ の利用率の極限値である。本発明においては、上記モル比が10未満においても安全性が高く、エネルギー密度の高い電池を得ることができる。

【0028】実施例3においては、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni(Co)O}_2$ を95%の利用率で使用し、負極活物質中に含まれるC原子数の正極活物質中に含まれるNiおよびCoの原子数の和に対する比を9.5としているが、良好なサイクル特性を維持させた場合の $\text{Li}_{1-x}\text{Ni(Co)O}_2$ の使用可能な率の極限値は100%であり、原理的には、負極活物質中に含まれるC原子数の正極活物質中に含まれるNiおよびCoの原子数の和に対する比が9.5以上で10未満であり、炭素系負極活物質の利用率が60%である場合には、実施例3と同じ結果が得られることになる。

【0029】本発明による電池(A)、(B)、

*化していない非水系電解液とを併用した電池(H)よりもさらに安全性に優れることがわかる。

【0026】

【表3】

	釘刺し試験結果
電池(G)	弁作動、発煙なし
電池(H)	弁破裂、発煙なし
電池(I)	弁破裂、発煙あり

本発明による電池(G)および(H)を用いて、25℃において、0.3CAの電流で1時間、続けて4.35Vの定電圧で2時間充電した後、1CAの電流で2.5Vまで放電した。図3は、この実験の結果を示したものであり、縦軸に放電電圧(V)、横軸に放電容量(mAh)を示したものである。この図によって、本発明による電池(H)は本発明による電池(G)と比べて、優れた放電特性を示すことが理解される。

【0027】 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni(Co)O}_2$ をリチウムイオン二次電池の正極活物質に使用する場合、良好なサイクル特性を維持させた場合の $\text{Li}_{1-x}\text{Ni(Co)O}_2$ の使用可能な率の極限値は100%である。従って、従来の非水系電解液を用いた電池においては、 Li_yC_6 ($0 \leq y \leq 1$)によって表される炭素系負極活物質の利用率を、それが安全に使用できる範囲である60%未満にするために、正極活物質中に含まれるNiおよびCo原子数の和に対する負極活物質中に含まれるC原子数の比を10以上に必要があった。そのNiおよびCo原子数の和に対するC原子数の比(10)は次式によって計算される。

(D)、(E)、(G)および(H)においては、ポリマー電解質中の高分子としてポリアクリロニトリルを使用しているが、その他に、次のような高分子を単独で、あるいは混合して用いてもよい：ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレンおよびこれらの誘導体。また、上記ポリマーを構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。

【0030】本発明による電池(A)、(B)、(D)、(E)、(G)および(H)におけるリチウムイオン伝導性ポリマー膜では、リチウムイオン伝導性を向上させるために高分子中に含浸させる非水系電解液として、また有機リチウムイオン伝導性ポリマー膜の細孔

10

20

30

40

50

中に含有させる電解液として、ECとDECとの混合溶液を用いているが、その他に次の溶媒を使用してもよい：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒およびこれらの混合物。リチウムイオン伝導性ポリマー膜において、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なってもよい。

【0031】本発明による電池(A)、(B)、(D)、(E)、(G)および(H)においては、リチウムイオン伝導性ポリマー膜中および非水系電解液に含有させるリチウム塩として LiPF_6 を使用しているが、その他に、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3CO_2 等のリチウム塩およびこれらの混合物を用いてもよい。イオン伝導性ポリマー膜中と非水系電解液中で異なる塩を用いてもよい。

【0032】本発明による電池(A)、(B)、(D)、(E)、(G)および(H)においては、正極および負極活物質塗布層の空孔中にポリマー電解質を充填しているが、正極または負極のいずれか一方、または正極および負極の両方の活物質塗布層の空孔中に電解液を含有させてもよい。空孔中に電解液を含有させた場合においても、ポリマー電解質を用いることによって、従来の電解液電池よりも少ない電解液量で十分なイオンの移動が可能となり、高い安全性が得られる。

【0033】正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物として、電池(A)および(B)においては $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ を、電池(D)および(E)においては $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ を、電池(G)および(H)においては $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_{2-y}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ を使用しているが、その他に、無機化合

物としては、組成式 Li_xMO_2 または $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ (ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$) で表される複合酸化物、トンネル状の空孔を有する酸化物および層状構造の金属カルコゲン化物を用いてもよく、具体例としては $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_{1-x}\text{CrO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{FeO}_2$ 、 Li_xTiO_2 、 Li_xTiS_2 、その他 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 等のバナジウム酸化物が挙げられる ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$)。また、有機化合物を正極として用いてもよく、例としてはポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい。これらのいずれの正極活物質を用いた場合においても、ポリマー電解質を用いることによって、電池内の正極活物質質量に対する炭素系負極活物質質量を少なくした場合であっても安全性が高く、しかもエネルギー密度の高い電池を得ることができる。

【0034】

【発明の効果】以上述べたように、本発明による電池は、従来の非水系電解液を用いた電池よりもエネルギー密度が高く、しかも安全性の高い電池となる。特に、固化していない非水系電解液を使用していない本発明による全固体電池は、固化していない非水系電解液を使用した電池よりも安全性の高い電池となる。また、多孔性ポリマー電解質を用いた本発明による電池は、全固体電池よりも高率での放電特性に優れ、しかも従来のポリマー電解質を用いない非水系電解液を用いた電池よりもエネルギー密度が高くて安全性の高い電池となる。

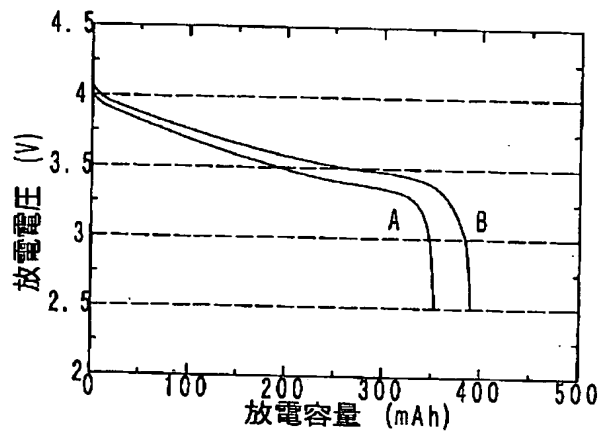
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による電池(A)および(B)の放電特性を示した図

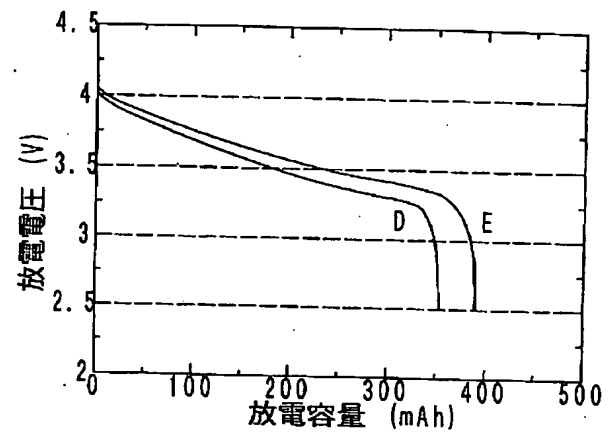
【図2】本発明による電池(D)および(E)の放電特性を示した図

【図3】本発明による電池(G)および(H)の放電特性を示した図

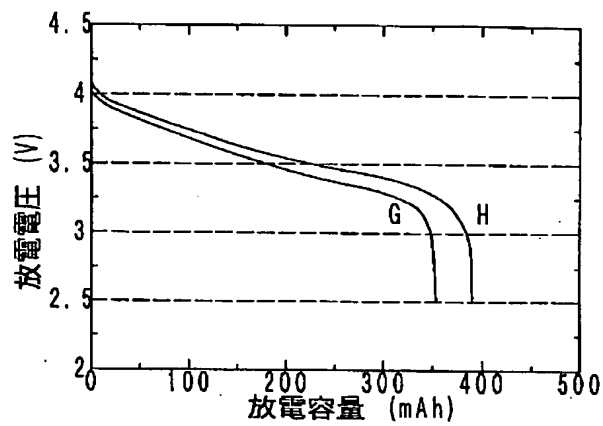
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 6/16
10/40

識別記号

片内整理番号

F I

H01M 6/16
10/40

技術表示箇所

Z
Z

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成13年11月2日(2001.11.2)

【公開番号】特開平8-306367
 【公開日】平成8年11月22日(1996.11.22)
 【年通号数】公開特許公報8-3064
 【出願番号】特願平7-129055
 【国際特許分類第7版】

H01M 6/18
 4/02

4/06

6/16
 10/40

【F I】

H01M 6/18 E
 4/02 C
 D
 4/06 N
 W
 6/16 Z
 10/40 Z

【手続補正書】

【提出日】平成13年2月21日(2001.2.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】また、孔の開いていないポリマー電解質の代わりに、孔中に電解液を含んだ多孔度40%のリチウムイオン伝導性ポリマーを使用したこと以外は電池(A)と同様にして、本発明による電池(B)を製作した。また、リチウムイオン伝導性ポリマーを正極および負極活物質塗布層の空孔中に充填する代わりに、厚さ26 μ m、多孔度40%のポリエチレン膜のセパレータ、およびECとDECを体積比率1:1で混合し、1mol/lのLiPF₆を加えた電解液2.5gを使用したこと以外は同様にして、従来から公知である電池(C)を製作した。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】本発明による電池(A)、(B)、

(D)、(E)、(G)および(H)におけるリチウムイオン伝導性ポリマーでは、リチウムイオン伝導性を向上させるために高分子中に含浸させる非水系電解液として、また有機リチウムイオン伝導性ポリマーの細孔中に含有させる電解液として、ECとDECとの混合溶液を用いているが、その他に次の溶媒を使用してもよい：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒およびこれらの混合物。リチウムイオン伝導性ポリマーにおいて、高分子中に含有させる電解液と、細孔中に含有させる電解液とが異なってもよい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】本発明による電池(A)、(B)、(D)、(E)、(G)および(H)においては、リチウムイオン伝導性ポリマー中および非水系電解液に含有

させるリチウム塩としてLiPF₆を使用しているが、
その他に、LiBF₄、LiAsF₆、LiClO₄、
LiSCN、LiI、LiCF₃SO₃、LiCl、L

iBr、LiCF₃CO₂等のリチウム塩およびこれら
の混合物を用いてもよい。イオン伝導性ポリマー中と非
水系電解液中で異なる塩を用いてもよい。